

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261738

(P2001-261738A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 20/14		C 0 8 F 20/14	4 J 0 1 1
2/40		2/40	4 J 0 1 5
4/00		4/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-81586 (P2000-81586)

(22) 出願日 平成12年3月23日 (2000.3.23)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 新 純一郎

富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社富山事業所内

(72) 発明者 荻澤 健一

富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社富山事業所内

(74) 代理人 100069497

弁理士 吉沢 敏夫 (外1名)

最終頁に続く

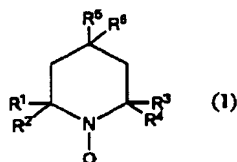
(54) 【発明の名称】 無色透明性及び耐候性に優れたメタクリル系樹脂とその製法

(57) 【要約】

【課題】 無色透明性、耐候性に優れ、特に長期間無色透明性を保持するメタクリル系樹脂を開発する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるN-オキシ化合物/ラジカル重合開始剤のモル比が0.00001~0.009の条件下、ラジカル重合して得られるメタクリル系樹脂。

【化1】



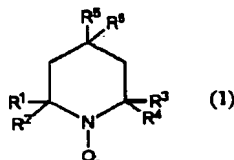
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はアルキル基を表し、 $R^5$  はH、OH、OR、OCOR、NHCORまたは  $O-[(EO)_n + (PO)_m]-H$  を表し、または  $R^5$  と  $R^6$  は一緒になって  $=O$  を表し、 $R^5$  中のRは炭素数1~18の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、またはアルキル基で置換されていてもよいアルケニル基も

しくはアリール基を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、n及びmは0~10の整数を表し、 $R^6$  はHを表す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるN-オキシル化合物/ラジカル重合開始剤のモル比が0.00001~0.09の条件下、メタクリル酸メチルを70質量%以上含む重合性単量体のラジカル重合により得られる無色透明性及び耐候性に優れたメタクリル系樹脂。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はアルキル基を表し、R<sup>5</sup>はH、OH、OR、OCOR、NHCORまたはO-[(EO)<sub>n</sub>+(PO)<sub>m</sub>]-Hを表し、またはR<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は一緒になって=Oを表し、R<sup>5</sup>中のRは炭素数1~18の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、またはアルキル基で置換されていてもよいアルケニル基もしくはアリール基を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、n及びmは0~10の整数を表し、R<sup>6</sup>はHを表す)

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で示されるN-オキシル化合物/ラジカル重合開始剤のモル比が0.00001~0.09の条件下、メタクリル酸メチルを70質量%以上含む重合性単量体をラジカル重合させることを特徴とする無色透明性及び耐候性に優れたメタクリル系樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な無色透明性メタクリル系樹脂、詳しく言えば無色透明でしかも耐候性に優れた長期間無色透明性を保持するメタクリル系樹脂とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】メタクリル酸メチル単独重合体あるいはその共重合体からなるメタクリル系樹脂は、透明性、機械的性質、加工性ならびに成形品における外観の美麗さなど優れた特性を備えていることから、照明器具、看板、各種装飾品、銘板などの各種用途向けに素材として利用されているほか、自動車部品、テーブルウェアなどにも用いられている。さらに、メタクリル系樹脂は、特に透明性に優れていることからいち早く航空機用の風防ガラスとして或いはレンズ用の素材として開発された樹脂であり、最近の光ディスク、光学通信用ファイバーなど精密光学分野においても重要な素材となっている。

【0003】メタクリル系樹脂は、上記のように優れた特性を有していることから多方面で利用されているが、本来的に有機物質であるので長期間の光暴露などによる変色は避けることができない。従って、その製品には、

紫外線吸収剤、フェノール系化合物、有機硫黄系化合物あるいはホスファイト系化合物からなる酸化防止剤等種々の添加剤が通常使用されている。例えば、光暴露に対する耐性を向上させるための紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールは慣用されている代表的な添加剤の一つである。また、紫外線に対する耐性を付与された樹脂として、特公平4-32860号公報にはサリチル酸フェニルを添加した樹脂が開示され、そして特開平3-47856号公報ではベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とヒンダートアミン系光安定剤との複合成分からなる安定剤が提案されているなど、メタクリル系樹脂の耐候性等の特性の改良を目的とする種々の安定剤の開発が進められてきている。

【0004】このように、メタクリル系樹脂製品には、通常各種の安定剤が添加されているが、上記の代表的添加剤である2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールの添加によっても長期に渡る光暴露に対して無色透明性を安定して保持するという点では必ずしも十分満足出来る効果が得られているとはいえないものである。

【0005】一方、上記サリチル酸フェニルあるいはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤とヒンダートアミン系光安定剤とからなる添加剤は、紫外線をよく吸収するため殺菌灯カバー等としての使用においてはその効果が見られるものの、太陽光線に対しては十分な耐候性を有していない。このように、従来のメタクリル系樹脂からなる製品は、耐候性においては十分満足し得る効果が得られているとはいえないものであって、特に長期間に渡る光暴露に対して無色透明を安定して保持することについては自ずと限界があるものであった。

## 【0006】

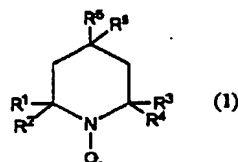
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、メタクリル系樹脂の無色透明性及び耐候性をより向上せしめることであり、特に、光暴露に対してさらに安定して無色透明性を長期間保持し得るメタクリル系樹脂を開発することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を進めた結果、特定のモル比のN-オキシル化合物とラジカル重合開始剤とを併用することによって、無色透明でしかも耐候性に優れ、且つ長期間無色透明性を保持するメタクリル系樹脂の開発に成功した。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示されるN-オキシル化合物/ラジカル重合開始剤のモル比が0.00001~0.09の条件下、メタクリル酸メチルを70質量%以上含む重合性単量体をラジカル重合して得られる無色透明性を長期間保持するメタクリル系樹脂及びその製造方法を提供するものである。

## 【0008】

【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はアルキル基を表し、 $R^5$  はH、OH、OR、OCOR、NHCORまたは  $O-[(EO)_n + (PO)_m]-H$  を表し、または  $R^5$  と  $R^6$  は一緒になって  $=O$  を表し、 $R^5$  中のRは炭素数1~18の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、またはアルキル基で置換されていてもよいアルケニル基もしくはアリール基を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、n及びmは0~10の整数を表し、 $R^6$  はHを表す) 以下本発明を詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明にかかる上記一般式(1)で表わされるN-オキシル化合物は、公知化合物であり、その好ましい化合物として次の如き化合物を例示することができる。例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-メタクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-シンナモイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-クロトニルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-プロピオニルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ブチルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルなどである。

【0010】上記N-オキシル化合物の使用量は、ラジ

カル重合開始剤とのモル比が0.0001~0.09の要件を満たすことが所期の特性をもつメタクリル樹脂を得るうえで重要である。これらのN-オキシル化合物は、重合禁止剤であるため、モル比が0.09よりも大きくなると重合禁止効果が顕著となって、工業的生産上不利となり好ましくない。その好適な上限は重合法によって差異がある。例えば、連続塊状重合など残存単量体を脱気除去する工程を経る重合法では、0.05以下が好ましく、実質的にはほぼ100%重合させる懸濁重合、乳化重合では0.005以下が好ましいモル比となる。さらに注型重合のように重合後の形態、例えばシートとして得る重合法の場合においては、さらに0.002以下のモル比において好ましい結果が得られる。

【0011】一方、モル比の下限については、重合法によってほとんど影響されず、いずれの重合法においても、0.0001より小さくなると透明性及び耐候性に関して十分な効果が得られなくなる。通常その下限は、0.00005以上であり、より好ましくは0.0001以上である。なお、これらのN-オキシル化合物は通常単独で使用されるが、2種以上を併用することも可能であり、異種のN-オキシル化合物の組み合わせによる相乗効果により、耐候性の向上が見られることもある。また、N-オキシル化合物の添加方法としては、特に制限はなく、一般には、重合体素材である重合性単量体に溶解させた後に重合してメタクリル系樹脂を得る方法が採用されるが、この方法に限定されるものではない。

【0012】また他方の成分であるラジカル重合開始剤は、その多くは市販されていて容易に入手可能な物質であり、通常1種のラジカル重合開始剤の使用で所期の特性を持つ樹脂を得ることができるが、2種以上を併用しても差し支えない。以下に代表的なラジカル重合開始剤を例示する。2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルキシルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バリエート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなどのパーオキシケタール類、t-ヘキシルパーオキシバリエート、t-ブチルパーオキシバリエートなどのパーオキシエステル類、ラウリルパーオキシド、クミルパーオキシオクトエート等のジアシルパーオキシド類などである。

【0013】本発明におけるメタクリル系樹脂は、メタ

クリル酸メチル（以下、適宜「MMA」という）の単重合体又はMMAを主成分とする共重合体である。MMAを主成分とする共重合体とは、MMA単位が70質量%以上と共重合可能な他の単量体単位が30質量%以下の共重合体である。共重合可能な単量体としては、メタクリル酸、MMA以外のメタクリル酸エステル及びそれらの誘導体、アクリル酸、アクリル酸エステル及びそれらの誘導体の群から選ばれた少なくとも1種のビニル系単量体が挙げられる。具体的には、アクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸；メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどのMMA以外のメタクリル酸エステル、さらにスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等の多不飽和単量体、あるいはアクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0014】メタクリル系樹脂を得る重合法は、メタクリル酸メチルを70質量%以上含む重合性単量体にラジカル重合開始剤、必要により分子量調節剤であるメルカプタン類、例えば、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンを加えて混合し、一般によく知られている塊状重合、懸濁重合、乳化重合、注型重合などいずれの重合法も適用できる。また重合性単量体には、重合性単量体の重合体、共重合体、あるいはこれらの混合物が共存されていてもよい。ラジカル重合開始剤の量は、重合性単量体100質量部に対して、0.0005~0.5質量部であることが好ましい。

【0015】また、本発明においては、使用目的あるいは採用する重合法により、必要に応じて、以下に示す添加剤を併用することは任意である。例えば、ステアリンアルコール、ステアリン酸、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、パルミチン酸エチル、エチレングリコールモノステアレートなどの離型剤、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニルトリデシルフォスファイトなどの有機リン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリンチオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3-チオジプロピオネートなどの有機硫黄系酸化防止剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、4-tert-ブチルフェニルサリシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケートなどのベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリ

シレート系、ヒンダートアミン系の各紫外線吸収剤などを挙げることができる。特に耐候性が必要な場合には、紫外線吸収剤を併用することが好ましい。メタクリル系樹脂100質量部に対して紫外線吸収剤は0.005~0.05質量部含まれることが好ましく0.01~0.03質量部含まれることがより好ましい。

【0016】このようにして得られた本発明のメタクリル系樹脂は、無色透明性、耐候性に優れ、かつ長期間透明性を保持する特性を有することから、特に高い透明性が要求されるレンズ、光ディスク、光学繊維、導光板などの各種光学用の素材として適しているほか、照明器具用途、看板・標識用途などをはじめ、カーポートなど各種エクステリア用途、各種装飾品用途、フォーム・腰板・水槽・ミラーなど各種建材用途、定規・額縁など文具用途、パチンコ・パチスロなどのゲーム機用途、譜面台・電子レンジ前面板・ヘルメット風防など各種工業用部品用途、銘板用途など広い分野で利用できる。

【0017】

【実施例】次に、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。なお、本実施例及び比較例においては、重合性単量体としてメタクリル酸メチル、共重合可能な他の単量体としてアクリル酸n-ブチル、共存する重合体としてポリメタクリル酸メチル、またはメタクリル酸メチルとアクリル酸n-ブチルの共重合体、重合開始剤としてアゾ型重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、または有機過酸化物系重合開始剤としてt-ヘキシルパーオキシビバレート、N-オキシ化合物として4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシ(HO-TEMPOと略す)を用いた例で説明する。

【0018】また、重合法には、注型重合法を採用し、得られたシート状重合体をサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター WEL-SUN-HCH型（スガ試験機（株）製）で耐候性の加速暴露試験を行い、試験後のシートをUV-3100S型自記分光光度計（島津製作所製）で3刺激値を求め、この値を用いてイエローインデックス（Y.I.値）を算出した。このY.I.値を比較することで耐候性の評価を行った。各実施例及び比較例で得られたシートについての試験の結果は纏めて後掲表1に示す。

【0019】【実施例1】メタクリル酸メチル89質量%とその重合体21質量%の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート1.1g、HO-TEMPO0.001gを添加、攪拌し、重合性単量体混合液を得た。この混合液におけるN-オキシ化合物／ラジカル重合開始剤のモル比は0.00077である。次に混合液を減圧脱気した後、片面鏡面仕上げのステンレス板とガスケットで構成される鑄型に注入し、76℃

の水浴中で45分間重合を行い、引き続いて135℃の熱風恒温槽中で60分間の重合を行って厚さ5mmのシート状重合体を得た。得られたシート状重合体から5mm×50mm×70mmの試験片を切り出し、上記加速暴露試験を行った後、3刺激値を求め、Y. I. 値を算出した。

【0020】【実施例2】メタクリル酸メチル89質量%とその重合体21質量%の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート1.1g、HO-TEMPO0.001g、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.3gを添加、攪拌し、重合性単量体混合液を得た。この混合液におけるN-オキシル化合物/ラジカル重合開始剤のモル比は0.00077である。次に混合液を減圧脱気した後、片面鏡面仕上げのステンレス板とガasketで構成される鑄型に注入し、76℃の水浴中で45分間重合を行い、引き続いて135℃の熱風恒温槽中で60分間の重合を行って厚さ5mmのシート状重合体を得た。実施例1と同様にしてシート状試験片を切り出し、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0021】【実施例3】メタクリル酸メチル96質量%とアクリル酸n-ブチル4質量%の混合液の89質量部とその重合体21質量部の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート2.2g、n-ドデシルメルカプタン0.35g、HO-TEMPO0.002g（モル比：0.00077）を添加した以外は、実施例1と同様の方法によりシート状重合体を得た後、このシート状重合体について加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0022】【実施例4】メタクリル酸メチル96質量%とアクリル酸n-ブチル4質量%の混合液の89質量部とその重合体21質量部の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート2.2g、n-ドデシルメルカプタン0.35g、HO-TEMPO0.002g（モル比：0.00077）、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.3gを添加した以外は、実施例1と同様の方法によりシート状重合体を得た後、試験片を切り出し、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0023】【実施例5】メタクリル酸メチル89質量%とその重合体21質量%の混合物1000gに対して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリ

ル) 0.35g、HO-TEMPO0.0005g（モル比：0.00099）を添加した以外は、実施例1と同様の方法でシート状重合体を得た後、シート状重合体についての加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0024】【比較例1】メタクリル酸メチル89質量%とその重合体21質量%の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート1.1gを添加した以外は、実施例1と同様の方法でシート状重合体を得た後、シート状重合体について、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0025】【比較例2】メタクリル酸メチル89質量%とその重合体21質量%の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート1.1g、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.3gを添加した以外は、実施例1と同様の方法によりシート状重合体を得た後、シート状重合体について、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0026】【比較例3】メタクリル酸メチル96質量%とアクリル酸n-ブチル4質量%の混合液の89質量部とその重合体21質量部の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート2.2g、n-ドデシルメルカプタン0.35gを添加した以外は、実施例1と同様の方法によりシート状重合体を得た後、シート状重合体について、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0027】【比較例4】メタクリル酸メチル96質量%とアクリル酸n-ブチル4質量%の混合液の89質量部とその重合体21質量部の混合物1000gに対してt-ヘキシルパーオキシビバレート2.2g、n-ドデシルメルカプタン0.35g、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.3gを添加した以外は、実施例1と同様の方法によりシート状重合体を得た後、シート状重合体について、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0028】【比較例5】メタクリル酸メチル89質量%とその重合体21質量%の混合物1000gに対して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.35gを添加した以外は、実施例1と同様の方法によりシート状重合体を得た後、シート状重合体について、加速暴露試験及びY. I. 値を求めた。

【0029】

【表1】

	HO-TEMPO/ラジカル重合開始剤のモル比	紫外線吸収剤添加の有無	Y. I. 値	
			0時間	1000時間
実施例1	0.00077	無	0.8	1.0
実施例2	0.00077	有	0.6	0.9
実施例3	0.00077	無	0.8	1.0
実施例4	0.00077	有	0.6	0.8
実施例5	0.00099	無	0.8	1.0
比較例1	0	無	1.0	5.2
比較例2	0	有	1.0	1.4
比較例3	0	無	1.0	4.8
比較例4	0	有	1.0	1.4
比較例5	0	無	1.0	4.8

【0030】

【発明の効果】以上説明から明らかなように、本発明のメタクリル系樹脂は、それ自体で無色透明性及び耐候性に優れ、かつ長期間無色透明性を保持するという優れた\*

\*特性を有し、さらに、紫外線吸収剤を配合することにより、無色透明性の保持効果の向上が発現する。従って、光学分野のみならず、一般工業用途に広く用いることができる極めて有用な樹脂である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 菊 道男

富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン  
株式会社富山事業所内

Fターム(参考) 4J011 AA05 NA02 NB01

4J015 AA01 AA03 AA04 AA05 AA10  
BA03 BA04 BA05 BA06 BA07  
BA13

4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AB16Q  
AG04Q AJ02Q AL03P AL03Q  
AL62Q AL63Q AL66Q AM02Q  
BA02Q CA01 CA04 DA36  
DA62 FA06 JA32 JA33 JA35  
JA36 JA67